

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275824

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41C 1/055  
G03F 7/004  
G03F 7/20  
G03F 7/30  
// B41N 1/14

---

(21)Application number : 11-084178

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.03.1999

(72)Inventor : ICHIKAWA SHIGEHICO  
MIYAGUCHI SEIGO  
SUEZAWA MITSURU

---

### (54) MANUFACTURE OF DIRECTLY PRINTING WATERLESS LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the directly printing waterless lithographic printing plate high in sensitivity and having a thermosensitive layer remaining after development.

SOLUTION: The directly printing waterless lithographic printing plate is obtained by successively laminating at least the thermosensitive layer and a silicone rubber layer on a substrate and imagewise exposing it with laser beams and immersing it in a processing solution containing a  $\geq 1$  kind of glycol compound or glycol ether compound, represented by the formula:  $R_2O(-CHR_1-CH_2-O)_n-R_3$  in which  $R_1$  is an H atom or a 1-5C alkyl group; each of  $R_2$  and  $R_3$  is an H atom or a 1-15C alkyl group; and (n) is an integer of 1-12, and after the immersion, it is developed by a developing solution or the one containing the processing solution.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41C 1/055  
G03F 7/004  
G03F 7/20  
G03F 7/30  
// B41N 1/14

---

(21)Application number : 11-084178

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.03.1999

(72)Inventor : ICHIKAWA SHIGEHICO  
MIYAGUCHI SEIGO  
SUEZAWA MITSURU

---

(54) MANUFACTURE OF DIRECTLY PRINTING WATERLESS LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the directly printing waterless lithographic printing plate high in sensitivity and having a thermosensitive layer remaining after development.

SOLUTION: The directly printing waterless lithographic printing plate is obtained by successively laminating at least the thermosensitive layer and a silicone rubber layer on a substrate and imagewise exposing it with laser beams and immersing it in a processing solution containing a  $\geq 1$  kind of glycol compound or glycol ether compound, represented by the formula:  $R_2O(-CHR_1-CH_2-O)_n-R_3$  in which  $R_1$  is an H atom or a 1-5C alkyl group; each of  $R_2$  and  $R_3$  is an H atom or a 1-15C alkyl group; and (n) is an integer of 1-12, and after the immersion, it is developed by a developing solution or the one containing the processing solution.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[MENU](#) [SEARCH](#) [INDEX](#) [DETAIL](#) [JAPANESE](#)

1 / 1

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacture method of the straight-writing-type-water-less lithography version of having a sensible-heat layer and a silicone rubber layer one by one at least on a substrate After flooding with the processing liquid containing one or more sorts of the glycol compounds or glycol-ether compounds which are shown by the following general formula (I) in the water-less lithography version which image Mr. irradiated laser, The manufacture method of the straight-writing-type-water-less lithography version which is a developer or is characterized by developing negatives with the developer containing processing liquid.

$R_2O(-CHR_1-CH_2O)_nR_3 \dots (I)$

(R<sub>1</sub> shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-15 here, and n is the integer of 1-12.)

[Claim 2] The manufacture method of the straight-writing-type-water-less lithography version according to claim 1 characterized by a sensible-heat layer containing (A) light-and-heat conversion matter, the (B) organometallic compound, and (C) active hydrogen content compound.

[Claim 3] The manufacture method of the straight-writing-type-water-less lithography version according to claim 1 that processing liquid is characterized by containing one or more sorts of amine compounds further.

[Claim 4] The manufacture method of the straight-writing-type-water-less lithography version according to claim 1 characterized by a developer being water.

---

[Translation done.]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-275824

(P2000-275824A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 4	G 0 3 F 7/00	5 0 4 2 H 0 2 5
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055	5 0 1 2 H 0 8 4
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 0 9 6
7/20	5 1 1	7/20	5 1 1 2 H 0 9 7
7/30		7/30	2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-84178

(22) 出願日 平成11年3月26日 (1999. 3. 26)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 市川 成彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 宮口 生吾

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 末沢 崇

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

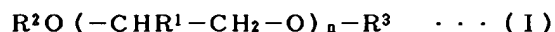
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直描型水なし平版印刷版の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】高感度で、現像後も感熱層が残存する直描型水なし平版印刷版を得る。

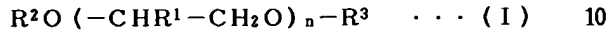
【解決手段】基板上に少なくとも感熱層、シリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版の製版方法において、レーザーを像照射した水なし平版印刷版を、下記一般式 (I) で示されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を1種以上含有する処理液に浸漬した後、現像液であるいは処理液を含有する現像液で現像する。



(ここで、R<sup>1</sup>は水素原子あるいは炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子あるいは炭素数1～15のアルキル基を示し、nは1～12の整数である)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも感熱層、シリコーンゴム層を順次有する直描型水なし平版印刷版の製造方法において、レーザーを像照射した水なし平版印刷版を、下記一般式(Ⅰ)で示されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を1種以上含有する処理液に浸漬した後、現像液であるいは処理液を含有する現像液で現像することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法。



(ここで、 $R^1$ は水素原子あるいは炭素数1～5のアルキル基を示し、 $R^2$ および $R^3$ は水素原子あるいは炭素数1～15のアルキル基を示し、 $n$ は1～12の整数である。)

【請求項2】感熱層が(A)光熱変換物質、(B)有機金属化合物および(C)活性水素含有化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項3】処理液が、さらにアミン化合物を1種以上含有することを特徴とする請求項1記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。 20

【請求項4】現像液が水であることを特徴とする請求項1記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は直描型水なし平版印刷版の製造方法に関するものであり、特にレーザー照射部の感熱層が残存する版材を処理液で現像することにより印刷版を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆるダイレクト製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、グラビア印刷の分野にも進出し始めている。特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって、ダイレクト製版用の新しいタイプの各種平版印刷版が開発されて 40

いる。【0003】これらの平版印刷版を、製版方法から分類すると、レーザーを照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反脱層またはインキ着肉層を形成する方法などとなる。なかでも、レーザーを用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0004】このレーザーを用いる平版印刷版には、光反応によるフォトンモードタイプのものと、光熱変換を 50

行って熱反応を起こさせるヒートモードタイプの2つがある。ヒートモードタイプのものは、明室で取り扱える利点があり、また光源となる半導体レーザーの出力の急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0005】直描型水なし平版印刷版について種々の提案がなされてきているが、その画像再現機構は、感熱層をレーザーによる熱の作用で焼きとばし、その上層のインキ反脱層であるシリコーンゴム層を機械的に除去するものがほとんどである。例えば、特開平7-314934号公報には、感熱層として金属薄膜を用いた直描型水なし平版印刷版が記載されている。このタイプの水なし平版では、レーザーの照射により感熱層は溶融除去される。また、特開平6-199064号公報、特開平6-55723号公報には、感熱層中に、レーザー光吸収化合物としてカーボンブラックを、熱分解化合物としてニトロセルロースを含有する直描型水なし平版印刷版が例示されている。感熱層中のカーボンブラックがレーザー光を吸収して熱エネルギーに変換し、その熱で感熱層が破壊される。そしてシリコーンゴム層に対する非溶媒であるイソプロパノールを用いて現像を行い、この部分を感熱層ごと除去することによって、インキを着肉しないシリコーンゴム層が同時に剥離され、インキの着肉する画線部となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】かくの如く感熱層が溶融除去あるいは破壊されると、画線部セルが深くなるため、インキが厚盛りになり印刷物にザラツキ感がでる。さらに、オフセット印刷ではインキ溶剤を揮発させるためにオープン長を長くするか、印刷速度を落とす必要がある。このように画線部セルが深いと、印刷工程で多くの不利を被る。感熱層の溶融性や燃焼性を低くすることによって、感熱層の残存をはかることも可能であるが、この場合、感熱層の熱による小さな機械的強度の低下によりシリコーンゴム層を剥離させるため、原版の段階からシリコーンゴム層と感熱層との間の接着力(以後これを、S/K接着力と呼ぶ)を弱くする必要がある。そうすると非画線部のシリコーンゴム層まで剥がれやすくなり、画像を再現させるラチチュードがせまくなり、また耐刷性の面で大きな不利を被る。そこで、S/K接着力が強い版材に対して、レーザー照射部とレーザー未照射部とで感熱層の溶解性が大きく異なり、かつレーザー照射部の感熱層を除去することのない、少なくとも一部が残存する水なし平版印刷版の製造が望まれていた。

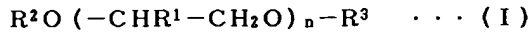
【0007】本発明はかかる従来技術の欠点を改良するため、S/K接着力が強く、感熱層が残存する直描型水なし平版印刷版の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、基



板上に少なくとも感熱層、シリコンゴム層を順次有する直描型水なし平版印刷版の製造方法において、レーザーを像照射した水なし平版印刷版を、下記一般式(Ⅰ)で示されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を1種以上含有する処理液に浸漬した後、現像液であるいは処理液を含有する現像液で現像することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法である。



(ここで、 $R^1$ は水素原子あるいは炭素数1～5のアルキル基を示し、 $R^2$ および $R^3$ は水素原子あるいは炭素数1～15のアルキル基を示し、 $n$ は1～12の整数である。)

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、直描型(ダイレクトとも言う)とは、露光時にネガあるいはポジのフィルムを用いずに、印刷版上に直接記録ヘッドから、画像形成を行うことをいう。また製版とは、平版印刷版原版をレーザーで像照射する露光工程から、露光済みの平版印刷版を現像し印刷版のパターン形成を行う現像工程までを含めた工程のことをいう。

【0010】次に、本発明で使用する直描型水なし平版印刷版について説明する。本発明で使用する直描型水なし平版印刷版は、基板上に少なくとも感熱層、シリコンゴム層を順次有する。まず、感熱層について説明する。感熱層には(A)光熱変換物質を含有させるのが好ましい。

【0011】(A)光熱変換物質としては、光を吸収して熱に変換する物質であれば、特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンのような顔料や、シアニン系、フタロシアニン系、ピリリウム系、スクワリリウム系、フェノチアジン系、ポリメチン系、ニグロシン系、キノリン系などの赤外線または近赤外線を吸収する染料が好ましく用いられる。これらの染料、顔料の中でも、モル吸光度係数( $\epsilon$ )の大きなものが好ましく使用される。 $\epsilon$ が $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましく、 $\epsilon$ が $1 \times 10^5$ 以上のものがさらに好ましい。 $\epsilon$ が $1 \times 10^4$ 未満になると感度の向上効果が発現しにくいためである。また、吸光度の高い染料を用いると、感熱層の入射側で効率よくレーザー光が吸収され、感熱層の下部にまではレーザー光が行き届きにくいので、感熱層上部のみが熱による変性を受け、結果として感熱層が残存しやすい。

【0012】本発明においては(A)光熱変換物質は単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることも可能である。これらの(A)光熱変換物質の含有量は、全感熱層組成物に対して2～70重量%が好ましく、より好ましくは3～60重量%である。2重量%よりも少ない場合には感度の向上効果が小さく、70重量%よりも多

い場合には印刷版の耐刷性が低下しやすい。

【0013】かくして得られる本発明で使用する印刷版原版は、熱によってそのS/K接着力に変化が現れ、レーザー照射部が現像が可能となる。本発明では、感熱層中に「熱によって切れやすい結合を有する化合物」を含有させることによってこれを行う。ただし、ニトロ化合物のような化合物は熱によって自己酸化的に破壊されるので用いない。

【0014】本発明では、感熱層はさらに(B)有機金属化合物および(C)活性水素含有化合物を含有することが好ましい。(B)有機金属化合物と(C)活性水素含有化合物とは通常70℃～200℃の加熱によって架橋反応を起こすが、その架橋構造は250℃以上のレーザーによる熱によって容易に切断される。従って感熱層塗工時に80℃～200℃の温度でキュアし、両者を予め架橋させておくと、それらはレーザーの熱によって切れやすい結合を有する化合物となる。本発明では(B)有機金属化合物および(C)活性水素含有化合物を加熱するなどして架橋構造を形成させ、感熱層のマトリックスとなすことができる。

【0015】上記でいう(B)有機金属化合物は、中心金属と有機置換基からなり、金属に対して有機置換基が配位結合している錯体化合物か、あるいは有機置換基と共有結合している有機金属化合物のことをいう。金属酸化物のような無機化合物はその範疇ではない。これらの物質は、(C)活性水素含有化合物と架橋構造を形成することが特徴である。中心金属としては周期表の第2周期から第6周期の金属および半導体原子が挙げられ、なかでも第3周期から第5周期の金属および半導体原子が好ましく、第3周期金属のAl、Si、第4周期金属のTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、第5周期金属のIn、Snが特に好ましいが、本発明はこれらに限定されない。

【0016】上記でいう(B)有機金属化合物としては以下に示すものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

#### (B-1) 金属ジケテネート

ジケトンのエノール水酸基の水酸基が金属原子と置換したもので、中心金属は酸素原子を介して結合している。ジケトンのエノールでない方のカルボニル酸素原子がさらに金属に対して配位結合することができるため、比較的安定な化合物である。具体的には、有機置換基が、2, 4-ペンタジオン(アセチルアセトン)、フルオロペンタジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン、ベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトンや1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオンなどである金属ペンタンジオネート(金属アセトネート)類や、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、メタクリルオキシエチルアセトアセテートやアリルアセトアセテートなどである金属アセトア

セテート類が挙げられる。

【0017】(B-2) 金属アルコキサイド

中心金属に対して、酸素原子を介してアルキル基(あるいはアリール基)が結合している化合物である。有機置換基が、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、アリルオキシ基、メトキシエトキシ基、アミノエトキシ基などである金属アルコキサイドが挙げられる。

【0018】(B-3) アルキル金属

中心金属がそのままアルキル基を有するものであり、この場合金属は炭素原子と結合している。有機置換基がジケトンであっても、金属が炭素原子で結合していればこちらに分類される。

【0019】(B-4) 金属カルボン酸塩類

酢酸金属塩、乳酸金属塩、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、ステアリン酸金属塩などが挙げられる。

【0020】(B-5) その他

チタンオキサイドアセトネートのような酸化金属キレート化合物、チタノセンフェノキサイドのような金属錯体や、2種以上の金属原子を1分子中に有するヘテロ金属キレート化合物が挙げられる。これらの中でも、(B-1)の金属ジケテネートが最も好ましい。

【0021】以上有機置換基別の分類を記したが、例えば、チタニウム(IV)ジアセチルアセトネートジブトキシドの様に、2種類以上の有機置換基を有する化合物であってもよく、溶解性や反応性の調節のために、むしろ異種の有機置換基を有していた方がよい場合がある。

【0022】以上のような有機金属化合物のうち、好ましく用いられる有機金属化合物の具体例を以下に記すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、プロピルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ブチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ヘプチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ヘキシルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、オクチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセテートアルミニウムジエチレート、エチルアセテートアルミニウムジブチレート、エチルアセテートアルミニウムジヘプチレート、エチルアセテートアルミニウムジノニレート、ジエチルアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセテート)、アルミニウムトリス(プロピルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(ブチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(ヘキシルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(ノニルアセトアセテート)、アルミニウムトリシアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセ

トネート、アルミニウムジアセチルアセトネートエチルアセトアセテート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスブチルアセトアセテート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスヘキシルアセトアセテート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスプロピルアセトアセテート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスブチルアセトアセテート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスヘキシルアセトアセテート、アルミニウムモノエチルアセトアセテートビスノニルアセトアセテート、アルミニウムジブトキシドモノアセトアセテート、アルミニウムジプロポキシドモノアセトアセテート、アルミニウムジブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムオキシドアクリレート、アルミニウムオキシドオクテート、アルミニウムオキシドステアレート、トリシアリザリンアルミニウム、アルミニウム-s-ブトキシドビスエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-s-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム-9-オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキシド、アルミニウムフェノキシド、アクリル酸アルミニウム、メタクリル酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

【0024】有機チタン化合物としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリn-ステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、トリス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロピルジイソステアロイルクミルフェニルチタネート、イソプロピルジステアロイルメタクリルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルアクリルチタネート、イソプロピル4-アミノベンゼンスルホニルジ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネート、イソプロピルトリメタクリルチタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリアクリルチタネ

ト、イソプロピルトリ(N, N-ジメチルエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリアントラニルチタネート、イソプロピルオクチル、ブチルパイロホスフェートチタネート、イソプロピルジ(ブチル、メチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ジラウロイルホスファイト)チタネート、ジイソプロピルオキシアセテートチタネート、イソステアロイルメタクリルオキシアセテートチタネート、イソステアロイルアクリルオキシアセテートチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)オキシアセテートチタネート、4-アミノベンゼンスルホンイルデシルベンゼンスルホンイルオキシアセテートチタネート、ジメタクリルオキシアセテートチタネート、ジクミルフェノレートオキシアセテートチタネート、4-アミノベンゾイルイソステアロイルオキシアセテートチタネート、ジアクリルオキシアセテートチタネート、ジ(オクチル、ブチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、イソステアロイルメタクリルエチレンチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)エチレンチタネート、4-アミノベンゼンスルホンイルデシルベンゼンスルホンイルエチレンチタネート、ジメタクリルエチレンチタネート、4-アミノベンゾイルイソステアロイルエチレンチタネート、ジアクリルエチレンチタネート、ジアントラニルエチレンチタネート、ジ(ブチル、メチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、チタンアリアルセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス(トリエタノールアミン)ジイソプロポキシド、チタンジ-n-ブトキシド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメチルフェノキサイド、チタンオキシドビス(ペンタンジオネート)、チタンテトラブトキシドなどが挙げられる。

【0025】有機鉄化合物としては、ジベンゾイルメタン鉄(II)、トロポロン鉄、トリストロポロン鉄(III)、ヒノキチオール鉄、トリシヒノキチオール鉄(II)、アセト酢酸エステル鉄(III)、鉄(III)ベンゾイルアセトネート、鉄(III)2, 4-ペンタンジオネート、鉄(III)トリフルオロペンタンジオネートなどが挙げられる。

【0026】有機銅化合物としては、サリチルアルデヒド銅(II)、銅(II)アセチルアセトネート、サリチルアルデヒドイミン銅、コウジ酸銅、ビスコウジ酸銅(II)、トロポロン銅(II)、ビストロポロン銅(I)、ビス(5-オキシナフトキノ-1, 4)銅、ビス(1-オキシアントラキノ)ニッケル、アセト酢酸エステル銅、サリチルアミン銅、o-オキシアノベンゼン銅、銅(II)ベンゾイルアセテート、銅(II)エチルアセトアセテート、銅(II)メタクリルオキシエチルア

セトアセテート、銅(II)メトキシエトキシエトキシド、銅(II)2, 4-ペンタンジオネート、銅(II)2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネートなどが挙げられる。

【0027】有機亜鉛化合物としては、亜鉛N, N-ジメチルアミノエトキシド、亜鉛2, 4-ペンタンジオネート、亜鉛2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネートなどが挙げられる。

【0028】その他の有機金属化合物として、コバルト(III)2, 4-ペンタンジオネート、サリチルアルデヒドコバルト、o-オキシセトフェノンニッケル、ビス(1-オキシキサント)ニッケル、ピロメコン酸ニッケル、サリチルアルデヒドニッケル、アリルトリエチルゲルマン、アリルトリメチルゲルマン、アンモニウムトリス(オキサレート)ゲルマネート、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ゲルマニウム(II)、カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド、シクロペンタジエニルトリメチルゲルマン、ジ-n-ブチルジアセトキシゲルマン、ジ-n-ブチルジクロロゲルマン、ジメチルアミノトリメチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、ヘキサアリルジゲルマノキサン、ヘキサエチルジゲルマノキサン、ヘキサフェニルジゲルマノキサン、ヘキサメチルジゲルマン、ヒドロキシゲルマトラン水和物、メタクリルオキシトリエチルゲルマン、テトラアリルゲルマン、テトラ-n-ブトキシゲルマン、テトライソプロポキシゲルマン、テトラ-n-ブチルゲルマン、トリ-n-ブチルアセトキシゲルマン、テトラ-n-トリルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリエチルメトキシゲルマン、トリフェニルゲルマン、ビニルトリエチルゲルマン、ジ-n-ブチルビス(2, 4-ペンタンジオネート)スズ、アリルトリ-n-ブチルスズ、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ、ジ-n-ブチルジアセトキシスズ、カルシウム2, 4-ペンタンジオネート、セリウム(III)2, 4-ペンタンジオネート、ユーロピウム2, 4-ペンタンジオネート、ユーロピウム(III)テノイルトリフルオロアセトネート、インジウム2, 4-ペンタンジオネート、マンガン(II)2, 4-ペンタンジオネート、マンガン(III)2, 4-ペンタンジオネートなどが挙げられる。

【0029】これらの具体例のうち、特に好ましく用いられる有機金属化合物としては、中心金属がアルミニウム、鉄(III)、またはチタンで、有機置換基がアセチルアセトネート(2, 4-ペンタンジオネート)、3, 5-ヘプタンジオネート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、エチルアセトアセテート、ベンゾイルアセトネート、イソプロポキシド、n-ブトキシドからなる化合物などが挙げられる。一つの金属に対して、有機置換基が1種単独であってもよいし、異種のもが2種以上配位あるいは結合していてもよい。

【0030】これら(B)有機金属化合物は単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもでき、その含有量は、感熱層の架橋度や版材の感度の面から、下記に述べる(C)活性水素含有化合物100重量部に対して1~200重量部が好ましく、5~150重量部がさらに好ましい。

【0031】(C)活性素含有化合物としては水酸基含有化合物、カルボキシル基含有化合物およびその無水物、1級および2級アミンなどが挙げられる。これらの(C)活性水素含有化合物は、有機金属化合物との架橋結合の数により、感熱層の耐溶剤性や、版材の感度に影響を与えるので2官能以上のものが好ましい。

【0032】(C-1)水酸基含有化合物

フェノール性水酸基含有化合物、アルコール性水酸基含有化合物の何れも本発明に用いることができる。フェノール性水酸基含有化合物として、ヒドロキノ、カテコール、グアヤコール、クレゾール、キシレノール、ナフトール、ジヒドロキシアントラキノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾール樹脂、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、レゾルシンベンズアルデヒド樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、ヒドロキシスチレンの重合体およびその共重合体、ロジン変性フェノール樹脂、アニリン変性フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、リグニン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂などが挙げられる。アルコール性水酸基含有化合物として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオール、7-オクテン-1,2-ジオール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリビニルアルコール、セルロースおよびその誘導体、エポキシ(メタ)アクリレートおよびその重合体(あるいは共重合体)、エポキシ樹脂の反応物、ロジン変性マレイン酸樹脂と多官能水酸基化合物とのエステル化合物、ポリ(メタ)アクリル酸と多官能水酸基含有化合物とのエステル化合物などが挙げられる。

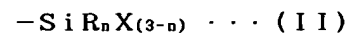
【0033】(C-2)カルボキシル基含有化合物

アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アンジェリカ酸、チグリン酸、エライジン酸、アトロパ酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸の重合体(あるいは共重合体)、タルトロ

ン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、酒石酸、リンゴ酸、ガラクトール酸、ヒメリン酸、ビン酸、ホモビン酸、シクロヘキサン二酢酸、アントラキノンジカルボン酸、クエン酸、フタル酸などの飽和ジカルボン酸およびその無水物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、1,4-(2-ノルボルネン)ジカルボン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸およびその無水物およびその重合体(あるいは共重合体)、ロジン変性マレイン酸樹脂などが挙げられる。これらの多官能カルボン酸はポリオールと反応させてポリエステルとしてもよい。1官能のものでも水酸基やアミンを有していれば用いることができる。このような化合物として、トロパ酸、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、サリチル酸、バニリン酸、マンデル酸、プロトカテク酸、没食子酸、ベンジル酸などの様なヒドロキシカルボン酸、アントラニル酸、アミノ安息香酸、アミノ酪酸、アミノカプロン酸、アミノカプリル酸やなどのようなアミノカルボン酸が挙げられる。これらヒドロキシカルボン酸およびアミノカルボン酸は脱水縮合させて、ポリマー化したものを用いてもよい。

【0034】これら(C)活性水素含有化合物は、単独でも用いることができるし、同種あるいは異種の化合物を複数併用して用いてもよい。その含有量は全感熱層組成物に対して5~80重量%が好ましく、より好ましくは20~60重量%である。含有量が5重量%よりも少ないと印刷版の感度が低下し、80重量%よりも多いと印刷版の耐溶剤性が低下しやすい。

【0035】さらに本発明では、感熱層中に(D)シリル基含有化合物を含有させる事が好ましい。感熱層中に(D)シリル基含有化合物を含有させることによって、感熱層と下層の基板や断熱層との接着性が高められるだけでなく、上層のシリコーンゴム層との接着性が安定して発現し、高い耐刷性が得られる。本発明で言う(D)シリル基含有化合物は一般式(II)で表される構造を有する化合物である。



(式中、nは0~3の整数であり、Rはアルキル基、アルケニル基、アリール基、またはこれらの組み合わせられた基を示し、それらはハロゲン原子、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基等の官能基を置換基として有していてもよい。Xは水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アミド基、アミノオキシ基、アミノ基、アルケニルオキシ基などの官能基を示している。)上記式(II)で示される構造の具体例としては、アルコキシシリル基、アセトキシシリル基、オキシムシリル基、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等がある。これらの中ではアルコ

キシシリル基、アセトキシシリル基、オキシムシリル基が好ましい。

【0036】本発明に用いられる(D)シリル基含有化合物は、さらに、水酸基、アミノ基、不飽和基、メルカプト基、エポキシ基などの官能基を有することが好ましく、特に水酸基、不飽和基を有することが好ましい。このような官能基は、シリコーンゴム層と感熱層との接着性発現、感熱層と基板あるいは断熱層との接着性発現、感熱層中での架橋構造の形成などに利用することができるためである。シリコーンゴム層と感熱層との接着性発現に利用できる反応の具体例としては、例えば、感熱層中の水酸基と縮合型シリコーンゴム架橋剤の反応、感熱層中の不飽和基と付加型シリコーンゴムのSiH基の反応、感熱層中の水酸基と付加型シリコーンゴムのSiH基の反応などが挙げられる。感熱層中での架橋構造の形成に利用できる反応の具体例としては、例えば、感熱層中の水酸基とポリイソシアネート、エポキシ樹脂、ポリアミンおよびアミン誘導体、ポリカルボン酸およびカルボン酸クロライドなどのカルボン酸誘導体、有機金属化合物との反応、不飽和基とポリチオール化合物によるエン・チオール付加、不飽和基の熱または光ラジカル重合などが挙げられる。

【0037】これら(D)シリル基含有化合物は単独あるいは数種混合で用いられ、これらの含有量は全感熱層組成物に対して1~30重量%が好ましく、より好ましくは2~25重量%である。含有量が1%より少ないと耐刷性向上の効果が小さく、30%よりも多いと版材の感度が低下しやすい。

【0038】感熱層はさらに、耐刷性や耐溶剤性を向上させるために、(E)バインダーポリマーを含有することが推奨される。(E)バインダーポリマーとしては、有機溶剤に可溶でかつフィルム形成能のあるものであれば特に限定されないが、印刷版の耐刷性の観点から感熱層の柔軟性付与のため、該ポリマーのガラス転移温度(Tg)が20℃以下のポリマー、コポリマー、さらに好ましくはガラス転移温度が0℃以下のポリマー、コポリマーを用いることが好ましい。(E)バインダーポリマーの具体例としては、公知のビニルポリマー類、未加硫ゴム、ポリオキシド類(ポリエーテル類)、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類などが挙げられる。

【0039】これらの(E)バインダーポリマーは単独あるいは数種混合で用いられ、これらの含有量は、全感熱層組成物に対して5~70重量%が好ましく、より好ましくは10~50重量%である。含有量が5%よりも少ないと耐刷性や塗液の塗工性に問題が生じやすく、70重量%よりも多いと画像再現性に悪影響を与えやすい。

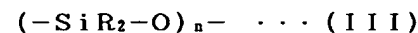
【0040】以上の組成物に加えて、感熱層には必要に応じて、染料、酸、レベリング剤、界面活性剤、発色剤、

可塑剤等を任意に添加してもよい。

【0041】上記の感熱層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、アセトン、メタノール、エタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、ベンジルアルコール、酪酸ブチル、乳酸エチルなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調製される。かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間熱硬化することにより、感熱層が形成される。

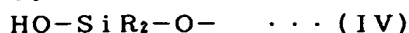
【0042】これら感熱層の膜厚は0.1g/m<sup>2</sup>から10g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.2g/m<sup>2</sup>から5g/m<sup>2</sup>である。膜厚が0.1g/m<sup>2</sup>よりも薄い場合は耐刷性が低下し易く、また10g/m<sup>2</sup>よりも厚い場合には、経済的見地から不利となるため、上記の範囲が特に好ましい。

【0043】次に、シリコーンゴム層について説明する。最上層のシリコーンゴム層としては、従来の水なし平版のシリコーン組成物が全て使用できる。このようなシリコーンゴム層は線状オルガノポリシロキサン(好ましくはジメチルポリシロキサン)をまばらに架橋することにより得られるものであり、代表的なシリコーンゴム層は、次式(III)に示されるような繰り返し単位を有するものである。



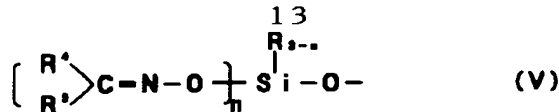
(ここでnは2以上の整数である。Rは炭素数1~10のアルキル、アリール、あるいはシアノアルキル基である。全体のRの40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、Rの60%以上がメチル基であるものが好ましい。また鎖末端もしくは側鎖の形で分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。)

【0044】本発明の印刷版に適用するシリコーンゴム層の場合には次に示すような縮合型の架橋を行うシリコーンゴム(RTV、LTVシリコーンゴム)を用いることができる。このようなシリコーンゴムとしてはオルガノポリシロキサン鎖のRの一部がHに置換されたものが使用できるが、通常下記式(IV)、(V)および(VI)で表される末端基どうしの縮合によって架橋される。これにさらに過剰の架橋剤を存在させる場合もある。

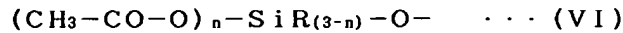


【0045】

【化1】



\*【0046】



(上記式(IV)、(V)、(VI)において、Rは式(III)と同様のものを示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は1価の低級アルキル基を示す。nは1～3までの整数である。)

このような縮合型の架橋を行うシリコーンゴムを使用する際には、スズ、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチルスズ、スズ(II)オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒を添加するのが好ましい。

【0047】シリコーンゴム層には、これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシシランなどの公知の接着性付与剤を添加することや、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知充填剤を添加することも任意である。

【0048】さらに、本発明においては、上述の縮合型シリコーンゴムの他に、付加型のシリコーンゴムを用いることも可能である。付加型のシリコーンゴムとしては、下記に示すようにSi-H結合を有するハイドロジェンポリシロキサンとCH=CH結合を有するビニルポリシロキサンを白金系の触媒で架橋硬化させたものが好ましく用いられる。

(1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基(好ましくはビニル基)を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン: 100重量部

(2) 1分子中に少なくともSi-H基を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン: 0.5～1000重量部

(3) 付加触媒: 0.001～15重量部。

【0049】成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあっても良く、アルケニル基以外の有機基としては置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)は水酸基(Si-H基)を微量有していてもよい。成分(2)は成分(1)と反応してシリコーンゴム層を形成するが、感熱層に対する接着性の付与の役割も果たす。成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反発性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。成分(1)および(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1000を超えることがゴム物性の面で好ましく、さらに成分(2)の分子量が1000を超えることが好ましい。また、成分(2)のハイドロジェンシロキサンは※50

※成分(1)のビニル基との架橋によってシリコーンゴムを硬化させるだけでなく、感熱層中のビニル基や水酸基と反応してシリコーンゴム層と感熱層とを接着させる。そのため、成分(1)のビニル結合の1当量に対して、成分(2)のSi-Hは過剰に含んでいることが必要で、具体的には1.5～3.0当量含有することが好ましい。

【0050】成分(1)としては、α、ω-ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の(メチルビニルシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、α、ω-ジメチルポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端メチル基の(メチルハイドロジェンシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体、環状ポリメチルハイドロジェンシロキサンなどが例示される。成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が好ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。

【0051】シリコーンゴム層には、これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。これら(1)～(3)の成分からなる組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。故に、組成物の硬化条件は、基板、感熱層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、感熱層との接着力の安定性の面で好ましい。

【0052】これらの組成物の他に、感熱層との接着性を向上させる目的で前述の公知のシランカップリング剤を添加することも有効である。これ以外にも、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加させることも任意である。

【0053】シリコーンゴム層の膜厚は0.5～50g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは0.5～10g/m<sup>2</sup>である。膜厚が0.5g/m<sup>2</sup>よりも小さい場合には、印刷版のインキ反発性が低下しやすく、50g/m<sup>2</sup>よりも大きい場合には、経済的見地から不利である。

【0054】さらに、基板について説明する。本発明で使用する印刷版の基板としては、寸法的に安定な板状物が用いられる。このような寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として使用されたものが含まれ、それらを好適に使用することが出来る。かかる基板としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）、亜鉛、銅、アルミニウムなどのような金属板、例えばセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセテートなどのようなプラスチックフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの基板のうち、アルミニウム板は寸法安定性に優れており、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の基板として用いられている、ポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。

【0055】次に、断熱層について説明する。本発明で使用する直描型水なし平版印刷版は、照射されたレーザーによる熱を基板に逃すことを防ぐため、基板と感熱層の間に断熱層を設けることが効果的である。基板と感熱層との接着を強固にするために従来用いられてきたプライマー層をそのまま断熱層として用いても良い。本発明で使用する直描型水なし平版印刷版原版の断熱層は、次の条件を満たすことが重要である。すなわち、基板と感熱層とを良く接着し、経時において安定であること、さらに現像液の溶剤に対する耐性がよいことである。

【0056】このような条件を満たすものとして、特公昭61-54219号公報に示されるようなエポキシ樹脂を含むものの他、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、メラニン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、レゾール樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ミルクカゼイン、ゼラチンなどを使用することができる。これらの樹脂は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また感熱層と類似の組成物を光または熱硬化したものを使用しても良い。これらのなかでは、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、レゾール樹脂などを単独で、あるいは二種以上混合して用いることが好ましい。これらのポリマーの含有量は全断熱層の組成物に対して、20～98重量%が好ましく、より好ましくは40～95重量%である。

【0057】また、断熱層中には溶剤耐性を付与するために架橋剤を含有させることが好ましい。架橋剤として

は、上記の樹脂、例えばエポキシ樹脂とアミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂など）の組み合わせでも可能であるが、それ以上にイソシアネート化合物と水酸基含有化合物に組み合わせも可能である。

【0058】そのようなイソシアネート化合物としては、例えばパラフェニレンジイソシアネート、2, 4-または、2, 6-トルイレンジイソシアネート（TDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート（TODI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水素化キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート（MXDI）、リジンジイソシアネート（LDI）（別名2, 6-ジイソシアネートメチルカプロレート）、水素化MDI（別名4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート））、水素化TDI（別名メチルシクロヘキサン2, 4（2, 6）-ジイソシアネート）、水素化XDI（別名1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）、イソホロンジイソシアネート（IPI）、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ポリメチレンフェニルイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート（DDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘキサントリイソシアネートなどや、ポリイソシアネート類の高アルコールアダクト体、あるいはポリイソシアネート類の重合体が挙げられる。また上記のイソシアネート化合物をメチルエチルケトオキシム、フェノール、ε-カプロラクタムなどでブロックしたブロックドイソシアネートも同様に使用できる。これらのイソシアネート化合物と反応できる、水酸基を有する化合物としては例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、水酸基含有ポリウレタン、アクリル樹脂、水酸基含有モノマーまたはオリゴマーが挙げられる。これらの架橋剤の含有量は全断熱層組成物に対して10～60重量%が好ましく、より好ましくは20～50重量%である。

【0059】さらにこれらの反応を促進する触媒として酸や有機スズ化合物などを添加したり、塗工性を改良する目的で、界面活性剤を添加することも任意である。

【0060】また印刷版の露光部は感熱層が一部剥離して断熱層の色相が露出することがあるため、この断熱層中に染料、顔料などの添加剤を含有させて検版性を向上させることが好ましい。この場合の染料、顔料は感熱層

と異なる色相であれば、どのようなものでも使用できるが、緑色、青色、紫色系の染料および顔料が好ましい。

【0061】上記の断熱層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサンなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調達される。かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間加熱することにより、断熱層は形成される。

【0062】断熱層の厚さは被膜層にして0.5～50 g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは1～10 g/m<sup>2</sup>である。厚さが0.5 g/m<sup>2</sup>よりも薄いと基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果に劣り、50 g/m<sup>2</sup>よりも厚いと経済的見地から不利となるので上記の範囲が好ましい。

【0063】さらに、カバーフィルムについて説明する。以上説明されたように構成された水なし平版印刷版原版の表面のシリコンゴム層を保護するなどの目的で、シリコンゴム層の表面にプレーンまたは凹凸処理した薄い保護フィルムをラミネートしたり、特開平5-323588号公報に記載の現像溶媒に溶解するような、ポリマー塗膜を形成することも可能である。特に、保護フィルムをラミネートした場合には、保護フィルム上からレーザー露光を行い、その後保護フィルムを剥離することによって印刷版上にパターンを形成する、いわゆる剥離現像を行うことによって印刷版を形成することも可能である。

【0064】以下、本発明で使用する水なし平版印刷版原版の製造方法について説明する。基板上にリバースロールコーター、エアナイフコーター、メーヤバーコーターなどの通常コーターあるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じて断熱層組成物を100～300℃で数分間熱硬化した後、感熱層組成物塗液を塗布、50～180℃で数分間熱硬化し、シリコンゴム層組成物塗液を塗布、50～200℃の温度で数分間処理してゴム硬化させて形成する。その後、必要に応じて保護フィルムをラミネートするか、あるいは保護層を形成する。

【0065】このようにして得られた直描型水なし平版印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、または保護フィルム上からレーザーで像様に照射する。

【0066】露光には通常レーザー光が使用されるが、この時の光源としては発信波長が300 nm～1500 nmの範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、金属蒸気レーザーなどの種々のレーザーが使用できる。なかでも半導体レーザーは、近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。

【0067】上記の方法でレーザーを照射した直描型水なし平版印刷版は、下記する現像処理を経て、印刷に適する水なし平版印刷版となる。

【0068】本発明で使用する現像方法は、(1)レーザー照射部のシリコンゴム層を膨潤させ、感熱層を膨潤あるいは一部を溶解させる前処理工程、および(2)レーザー照射部のシリコンゴム層を剥離させる現像工程からなる。必要に応じて上記(1)、(2)の後に、(3)画線部の感熱層を染色液で染色した後処理工程や(4)処理液や染色液を完全に洗い落とす水洗工程を加えてもよい。

【0069】(1)前処理工程

前処理工程は、所定温度に保持した処理液中に、一定時間だけ版を浸漬させる工程である。レーザーを照射すると、その部位においてなんらかの変性(感熱層の分解物が生じたり、感熱層の耐溶剤性が変化するなど)を起こす。レーザーの照射エネルギーが大きければ、前処理工程を経ずに、そのまま現像工程に進んでも、レーザー照射部のシリコンゴム層を剥離させることは可能である。しかし、照射エネルギーが小さい場合には、感熱層の変性が小さいため、現像工程のみでレーザー照射のON/OFFを感知することは難しく、現像不能となりやすい。この場合の印刷版のパターン形成に必要なエネルギーは大きなものとなり、版の感度は低くなってしまう。また、あまり大きなエネルギーのレーザーを照射すると、感熱層は破壊され、現像後には感熱層が残存しにくくなり、先に述べた印刷時の不利を被ることになる。そこで、レーザー照射のON/OFFの差を増幅し、低エネルギーの照射部の現像を行うためには、処理液で版を処理する工程が必要となる。

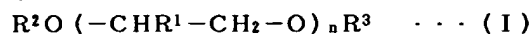
【0070】処理液中に版を浸漬させると、処理液はシリコンゴム層中に浸透し、やがて感熱層表面にまで到達する。照射部の感熱層はその上部において、熱分解物が生じていたり、あるいは処理液に対する溶解性が向上していたりするので、感熱層表面は処理液によって膨潤するかあるいは一部溶解する。この状態で印刷版面を軽く擦ると、照射部のシリコンゴム層は感熱層の表面ごと剥離し、下層の感熱層は露出してインキ着肉層となる。一方、未照射部の感熱層は処理液に対して不溶あるいは難溶なため、感熱層と強力に接着しているシリコンゴム層は、強く擦っても剥がれない。このようにして、未照射部のシリコンゴム層は現像されることなく、この部分がインキ反跳層となり、水なし平版印刷版の画像形成がなされる。

【0071】このような機構によって印刷版の高感度化が行われるため、処理液の選択は重要である。感熱層の溶解能が高い処理液を用いると、未照射部のシリコンゴム層が剥離し、その度合いによっては感熱層までもが現像されてしまう。一方、感熱層の溶解能が低い処理液を用いると、照射部のシリコンゴム層さえも現像する



事ができず、印刷版の高感度化は果たされない。

【0072】下記一般式(I)で示されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物は、本発明の感熱層に対し、照射部のみに優れた溶解性(以後これを選択的溶解性とよぶ)を示す。すなわち、本発明の直描型水なし平版印刷版原稿には、下記一般式(I)で表されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を処理液として使用することが重要であり、かかるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物は処理液として良好な性能を有している。



(ここで、 $R^1$ は水素原子あるいは炭素数1~5のアルキル基を示し、 $R^2$ および $R^3$ は水素原子あるいは炭素数1~15のアルキル基を示し、 $n$ は1~12の整数である。)

【0073】概して、グリコール化合物に比べると、グリコールエーテル化合物の方が感熱層に対する溶解能は高い。よって、両者の中で適当な化合物を選択するか、両者を混合することによって、感熱層の硬化具合の異なる版材に対して、最適な選択的溶解性を有する処理液を得ることができる。処理液としての効果は、感熱層の選択的溶解性だけでなく、シリコーンゴム層の膨潤能も加味される。シリコーンゴム層が膨潤すると、シリコーンゴムを剥がしやすくなるため、たとえ感熱層の溶解性が低い処理液でも現像しやすくなる。ただし、シリコーンが膨潤しすぎると現像時に擦り傷が付きやすくなるので、適当な範囲にとどめる必要がある。具体的には、シリコーンゴムの膨潤率が30%以下のものが好ましく、さらに好ましくは10%以下である。グリコール化合物によるシリコーンゴム層の膨潤率はほぼ0%であり、ほとんどシリコーンゴム層を膨潤させないので、単に感熱層の選択的溶解性のみが処理液としての適性に影響する。一方、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの繰り返し単位が少なく、 $R^2$ や $R^3$ にある程度長い直鎖の官能基を導入すると、シリコーンゴム層の膨潤能が高くなる。グリコールモノエーテルとグリコールジエーテルとでは、ジエーテルの方が、シリコーンゴムの膨潤能が一般的に高い。このような場合には、感熱層の選択的溶解性とシリコーンゴムの膨潤能の両者を考慮して処理液の設計を行う。

【0074】グリコール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール(1, 2-ブタンジオール)、2, 3-ブタンジオール、 $n=2\sim12$ のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが挙げられる。これらのグリコール化合物は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。これらの中で、選択的溶解性の面から、 $n=2\sim4$ であるジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリ

コールが処理液として好ましく用いられる。

【0075】グリコールエーテル化合物として、上記グリコール化合物のモノアルキルエーテルおよびジアルキルエーテルが挙げられる。 $R^2$ や $R^3$ のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ヘプタシル基、オクタシル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基が挙げられる。好ましく用いられるグリコールエーテル化合物としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メチルカルビトール)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルカルビトール)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル(プロピルカルビトール)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラプロピレ

ングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルが挙げられる。

【0076】上記一般式(1)で表されるグリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物の処理液中の含有量は、50重量%~100重量%が好ましく、70重量%~95重量%がより好ましい。50重量%より少ないと感熱層の選択的溶解性に劣るため画像を再現することが困難になる。

【0077】また、本発明で使用する処理液には、アミン化合物を共存させてもよい。アミン化合物は選択的溶解性には劣るが、感熱層の溶解能が高いため、高感度化の目的で、処理液中に副成分として加えてもよい。

【0078】アミン化合物として、エチレングリコールアミン、ジエチレングリコールアミン、トリエチレングリコールアミン、テトラエチレングリコールアミン、プロピレングリコールアミン、ジプロピレングリコールアミン、トリプロピレングリコールアミンのようなグリコールアミン化合物や、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、メチルジエチルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、ベンジルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N-ジエチルベンジルアミン、N、N-ジプロピルベンジルアミン、o-、またはm-、p-メトキシ、またはメチルベンジルアミン、N、N-ジ(メトキシベンジル)アミン、β-フェニルエチルアミン、α-フェニルプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、トルイジン、αまたはβナフチルアミン、o-、またはm-、またはp-フェニレンジアミン、アミノ安息香酸、2-(2-アミノエチル)エタノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。

【0079】アミン化合物の処理液中の含有量は、25重量%以下が好ましく、15重量%以下がより好ましい。25重量%より多いと、感熱層に対する溶解力がかなり強くなるため、画線部のシリコンゴム層のみでなく、非画線部まで剥離しやすくなるため、画像を再現することが困難になる。

【0080】また処理液中には、必要に応じて、水、アルコール類、カルボン酸類、エステル類、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタンなど)、脂肪族炭化水素類(トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(トリクレンなど)を添加してもよい。また、現像時に版面を擦るときに、傷が入るのを防止するために、処理

液中に硫酸塩、燐酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩などの界面活性剤を加えてもよい。

【0081】処理液の温度により、感熱層に対する溶解能やシリコンゴム層に対する膨潤能が変化するので、液温度は一定に保持する必要がある。液温度は任意でよいが、10℃~50℃が好ましい。

【0082】(2)現像工程

前処理により、レーザー照射部では、感熱層表面が膨潤あるいは一部溶解しているため、選択的にシリコンゴム層が剥がれやすくなっている。本発明では、水を用いて版面を擦ることにより現像を行うことが好ましい。処理液は親水性のグリコール化合物を主成分としているため、印刷版に浸透している処理液を水で洗い落とすことができるためである。水による現像は排液の点からも最も好ましい。温水や水蒸気を版面に噴射することによっても現像を行ってもよい。現像性を上げるために、水に処理液を加えたものを現像液として用いてもよい。現像液の温度は任意でよいが、10℃~50℃が好ましい。

【0083】(3)後処理工程

現像により画線部が形成され、現像の確認を容易にするために染色液で染色した後処理工程を設けてもよい。本発明の染色液に用いられる染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料、分散染料、および反応性染料などの中から単独で、あるいは2種以上のものを混合して用いることができる。なかでも、水溶性の塩基性染料および酸性染料が好ましく用いられる。

【0084】塩基性染料としては、“クリスタルバイオレット”、“エチルバイオレット”、“ビクトリアブルー”、“メチルバイオレット”、“DIABACIS MAGENTA”(三菱化学(株)製)、“AIZEN BASIC CYANINE 6GH”(保土ヶ谷化学工業(株)製)、“PRIMOCYANINE BX CONC.”(住友化学(株)製)、“ASTRAZON BLUE G”(FARBENFARRIKEN BAYER製)、“DIACRYL SUPRA BRILLIANT 2B”(三菱化学(株)製)、“AIZEN CATHILON TURQUOISE BLUE LH”(保土ヶ谷化学工業(株)製)、“AIZEN DIAMOND GREEN GH”(保土ヶ谷化学工業(株)製)、“AIZEN MALACHITE GREEN”(保土ヶ谷化学工業(株)製)などが用いられる。

【0085】酸性染料としては、“ACID VIORET 5B”(保土ヶ谷化学工業(株)製)、“KITON BLUE A”(CI BA製)、“PATENT BLUE AF”(BASF製)、“RAKUTO BRILLIANTBLUE FCF”(洛東化学工業(株)製)、“BRILLIANT ACID BLUE R”(GEIGY 製)、“KAYANOL CYANINE 6 B”(日本化薬(株)製)、“SUPRANOL CYANINE G”(FARBENFARRIKEN BAYER製)、“ORIENT SOLUBLE BLUE OB B”(オリエント化学工業(株)製)、“ACID BRILLIANT BLUE 5G”(中外化成(株)製)、“ACID BRILLIANT BLUE FFR”(中外化成(株)製)、“ACID GREEN GBH”(高岡化学工業(株)製)、“ACID BRILLIANT MILLING

GREEN B”（保土ヶ谷化学工業（株）製）などが用いられる。

【0086】これら染料の染色液中の含有量は、0.01重量%～10重量%が好ましく、0.1重量%～5重量%がより好ましい。

【0087】本発明に用いられる染色液の溶媒としては、水、アルコール類、グリコール類、グリコールモノアルキルエーテル類、グリコールジアルキルエーテル類が用いられ、これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合して用いられる。グリコール類、グリコールモノアルキルエーテル類、グリコールジアルキルエーテル類は処理液としての効果を有するので、仮に現像工程でレーザー照射部のシリコーンゴム層が現像できず付着していても、後処理工程で現像させることもできる。

【0088】その他、染色助剤、有機酸、無機酸、消泡剤、可塑剤、界面活性剤を任意に添加してもよい。

【0089】染色液の温度は任意でよいが、10℃～50℃が好ましい。また、現像液中に上記染料を添加しておいて、現像と同時に画像部の染色化を行うこともできる。

【0090】（4）水洗工程

版面に処理液が浸透したままになっていると、経時により非画像部のシリコーンゴム層が剥離しやすくなる場合があるため、処理液や染色液を版面から完全に洗い落とす水洗工程を設けてもよい。水洗水の温度は任意でよいが、10℃～50℃が好ましい。

【0091】これまで述べてきた工程による現像方法としては、手による現像でも自動現像装置による現像のどちらでも良い。手による現像では、これらの処理液および現像液を順次不織布、脱脂綿、布、スポンジなどに含浸させて版面を拭き取ることによって行うことが出来る。自動現像装置を用いる場合には、前処理部、現像部および後処理部がこの順に設けられているものが好ましい。場合によっては後処理部の後方にさらに水洗部が設けられていてもよい。このような自動現像機としては東レ（株）製のTWL-1160、TWL-650、あるいは特開平4-2265号や特開平5-2272号、特開平5-6000号などに開示されている現像装置が挙げられる。

【0092】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】厚さ0.15mmの脱脂したアルミ板上に下記の断熱層の組成物をバーコーターを用いて塗布し、200℃で2分間乾燥し、膜厚3g/m<sup>2</sup>の断熱層を塗布した。

断熱層の組成物：

（1）“カンコート”90T-25-3094（エポキシ・フェノール樹脂、関西ペイント（株）製）：90重量部および（2）“ショウノール”BKS-327（レ

ゾル樹脂、昭和電工（株）製）：10重量部からなる固形分を固形分濃度14.0wt%で（1）ジメチルホルムアミド単独溶媒に希釈した組成物。

【0093】続いてこの上に下記の感熱層1の組成物をバーコーターを用いて塗布し、120℃で30秒間乾燥し、膜厚1.0g/m<sup>2</sup>の感熱層を設けた。

感熱層1の組成：

（1）“KAYASORB”IR-820B（ポリメチン系色素、日本化薬（株）製）：10重量部、（2）“ナーセム”チタン（チタニウムビスアセチルアセトネートジブトキシド、日本化学産業（株）製）：15重量部、（3）“スミライトレジン”PR50622（フェノールボラック樹脂、住友デュレズ（株）製）：50重量部、（4）“サンブレン”IB-114B（水酸基含有ポリウレタン樹脂 三洋化成工業（株）製）：22重量部および（5）γ-アミノプロピトリエトキシシラン：3重量部からなる固形分を固形分濃度14.0wt%で、（1）テトラヒドロフラン：85重量部および（2）ジメチルホルムアミド：15重量部の混合溶媒に希釈した組成物。

【0094】続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組成物をバーコーターを用いて塗布し、125℃で1分間乾燥し、膜厚2g/m<sup>2</sup>のシリコーンゴム層を設けた。

シリコーンゴム層の組成物：

（1）α、ω-ジビニルポリジメチルシロキサン（分子量約60,000）：100重量部、（2）HMS-501（両末端メチル（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、SiH基数/分子量=0.69mol/g、チッソ（株）製）：7重量部、（3）“BY24-808”（反応抑制剤、東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製）：3重量部、（4）“SRX-212”（白金触媒、東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製、）：5重量部および（5）ビニルトリス（メチルエチルケトキシイミノ）シラン：3重量部からなる固形分を固形分濃度10.0wt%で（1）“アイソパー”E（エクソン化学（株）製）：単独溶媒に希釈した組成物。

【0095】上記のようにして得られた積層板に、厚さ8μmのポリプロピレンフィルム“トレファン”B0（東レ（株）製）をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原板を得た。

【0096】「画像再現性の評価」このようにして得られた直描型水なし平版印刷版原板から“トレファン”を剥離し、FX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）の装着し、半導体レーザー（波長：830nm、ビーム直径：20μm）を用いて、イメージ照射を行った。この時、レーザーの出力を、400mJ/cm<sup>2</sup>（0点）から、300mJ/cm<sup>2</sup>（1点）、250mJ/cm<sup>2</sup>（2点）、210mJ/cm<sup>2</sup>（3点）、180mJ/cm<sup>2</sup>（4点）、150mJ/cm<sup>2</sup>

(5点)、120 mJ/cm<sup>2</sup> (6点)まで変化させてレーザーを照射した。

【0097】続いて、TWL-860KII (水なし平版印刷版用自動現像装置、東レ(株)製)を用いて上記イメージ照射済みの版の現像を行った。この際、自動現像機の前処理槽には下記の〈処理液1〉を、現像槽には〈処理液1〉を、後処理槽には水を入れた。処理液の温度は40℃に、現像液の温度は30℃に維持した。処理速度は120cm/分(処理液浸漬時間は30秒)とした。

【0098】なお、実施例で用いる処理液1~6の組成、現像液1~2の組成、および後処理液である染色液の組成を以下にまとめて記す。

【0099】〈処理液1〉の組成

(1) トリエチレングリコール：92重量部

(2) “ニューボール”LB-285 (ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル、分子量約1200、三洋化成工業(株)製)：8重量部

〈処理液2〉の組成

(1) トリエチレングリコール：85重量部

(2) ジエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル：14重量部

(3) “シノリン”SO-35 (2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、新日本理化学(株)製)：1重量部

〈処理液3〉の組成

(1) トリエチレングリコール：72重量部

(2) ジエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル：10重量部

(3) ジエチレングリコールジメチルエーテル：10重量部

(4) 純水：8重量部

〈処理液4〉の組成

(1) ジエチレングリコール：80重量部

(2) ジグリコールアミン：15重量部

(3) “シノリン”SO-35 (2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、新日本理化学(株)製)：1重量部

(4) 純水：4重量部

〈処理液5〉の組成

(1) ポリプロピレングリコール(分子量約200)：85重量部

(2) “ニューボール”LB-285 (ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル、分子量約1200、三洋化成工業(株)製)：15重量部

〈処理液6〉の組成

(1) トリエチレングリコール：50重量部

(2) ジエチレングリコールジメチルエーテル：42重量部

(3) “ニューボール”LB-285 (ポリプロピレ

グリコールモノブチルエーテル、分子量約1200、三洋化成工業(株)製)：8重量部。

【0100】〈現像液1〉の組成

(1) 純水：単独

〈現像液2〉の組成

(1) トリエチレングリコール：3重量部

(2) 純水：97重量部。

【0101】〈染色液〉の組成

(1) クリスタルバイオレット(塩基性染料、保土谷化学工業(株)製)：0.10重量部

(2) Brilliant Basic Cyanine 6GH (塩基性染料、保土谷化学工業(株)製)：0.40重量部

(3) “シノリン”SO-35 (2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、新日本理化学(株)製)：5.00重量部

(4) “ニューコール”723 (ポリエチレングリコールフェニルエーテル、6.60%水溶液、ノニオン性界面活性剤、日本乳化剤(株)製)：0.84重量部

(5) ジエチレングリコールモノブチルエーテル：10重量部

(6) ジプロピレングリコール：5重量部

(7) KS-502 (消泡剤、信越化学工業(株)製)：0.002重量部

(8) 純水：78.658重量部。

【0102】次にハンドローラーで水なし平版用インキ(Waterless S、ザ・インテック(株)製、赤)を、現像済みの版面全面に展開して、インキ着肉性を調べた。版面を光学顕微鏡で観察し、イメージの画像再現性を評価すると共に、インキが完全に着肉している部分をシリコン層が剥離した部分と判断し、レーザーの出力が最低の部分の点数で版の感度を示す。本実施例では4点と高感度であった。また、この結果を表1に示す(以下全実施例、比較例の結果も併せて示す)。さらに、得られた印刷版を枚葉オフセット印刷機「HAMA DA RS34L」(ハマダ印刷機械(株)製)に取り付け、水なし平版用インキ(ドライオカラーNSI、藍、大日本インキ化学工業(株)製)を使用して上質紙(62.5kg/菊)に印刷したところ、2~98%画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0103】[実施例2~5] 実施例1で得られた直描型水なし平版印刷版に対して、自動現像機の前処理槽中に〈処理液1〉の代わりにそれぞれ上記〈処理液2〉~〈処理液5〉を入れた以外は実施例1とすべて同様に「画像再現性」の評価を行った。表1に示すとおり、版の感度は4~6点と高感度であった。実施例1と同様に、それぞれの現像済みの印刷版を用いて印刷したところ、それぞれ2~98%画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0104】[実施例6] 実施例1で得られた直描型水なし平版印刷版に対して、自動現像機の現像槽中に〈現

像液1>の代わりに上記<現像液2>を入れ、後処理槽中に水の代わりに上記<染色液>を入れた以外は実施例1とすべて同様に画像再現性の評価を行った。表1に示すとおり、版の感度は5点と高感度であった。現像液が水である実施例1に比べて、処理液の主成分であるトリエチレングリコールを少量含有する水を現像液として用いることにより、より高感度に(4点が5点に)なった。また、実施例1と同様に、この現像済みの印刷版を用いて印刷したところ、2~98%画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0105】[比較例1] 実施例1で得られた直描型水なし平版印刷版に対して、自動現像機の前処理槽中に<処理液1>の代わりに水を入れた以外は実施例1とすべて同様に画像再現性の評価を行った。版の感度は1点と低く、画像を再現するには高エネルギー(300 mJ/cm<sup>2</sup>以上)を要することになり、製版効率は悪い。

【0106】[比較例2~4] 実施例1で得られた直描型水なし平版印刷版に対して、自動現像機の前処理槽中に、<処理液1>の代わりに下記の<処理液7>~<処理液9>を入れた以外は実施例1とすべて同様に「画像再現性」の評価を行った。

【0107】<処理液7>

(1) グリコールアミン：95重量部

(2) 水：4重量部

(3) “シノリン” SO-35 (2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、新日本理化学(株)製)：1重量部  
<処理液8>

(1) テトラヒドロフラン：単独

<処理液9>

(1) “アイソパー” E (エクソン化学(株)製)：単独。

【0108】<処理液7>を用いた比較例2、および<処理液8>を用いた比較例3では、レーザー照射/未照射に関係なく印刷版全面のシリコーンゴム層が剥離してしまい、画像を再現することができなかった。さらには、レーザー照射部の感熱層が完全に剥離し、下層の断熱層が露出していた。<処理液9>を用いた比較例4では、版の感度は3点とある程度の高感度化がはかれたが、非画線部のシリコーンゴム層表面に擦りキズが多数付いており、印刷版としては好ましくなかった。

【0109】[実施例7] 実施例1において、感熱層の組成物を以下に示す感熱層2のものに代えた以外は全て同様に版材を作製した。

感熱層2の組成物：

(1) “KAYASORB” IR-820B (ポリメチン系色素、日本化薬(株)製)：10重量部、(2)

“ナーセム” チタン(チタニウムビスアセチルアセトネートジブトキシド、日本化学産業(株)製)：15重量部、(3) “テスボール” 1150 (ロジン変性マレイン酸樹脂、日立化成ポリマー(株)製)：45重量部、

(4) “サンブレン” LQ-T1331 (ポリウレタン樹脂、三洋化成工業(株)製)：27重量部および

(5) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン：3重量部からなる固形分を固形分濃度11.0wt%で、

(1) ジメチルホルムアミド：10重量部、(2) エチルセロソルブ：50重量部および(3) メチルエチルケトン：40重量部の混合溶媒に希釈した組成物。

【0110】この版に対し、実施例1と同様の「画像再現性」の評価を行ったのだが、自動現像機の前処理槽には上記の<処理液6>を、現像槽には<現像液1>を、後処理槽には<染色液>を入れた。表1に示すとおり、版の感度は4点と高感度であった。実施例1と同様に、この現像済みの印刷版を用いて印刷したところ、2~98%画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0111】[実施例8] 実施例7において、現像槽中に<現像液1>に代えて<現像液2>を入れて、画像再現性の評価を行った。表1に示すとおり、版の感度は5点と高感度であった。現像液が水である実施例7に比べて、処理液の主成分であるトリエチレングリコールを少量含有する水を現像液として用いることにより、より高感度に(4点が5点に)なった。また、実施例1と同様に、この現像済みの印刷版を用いて印刷したところ、2~98%画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0112】[比較例5] 実施例7において、前処理槽中に<処理液6>に代えて水を入れて、画像再現性の評価を行った。版の感度は1点と低く、画像を再現するには高エネルギー(300 mJ/cm<sup>2</sup>以上)を要することになり、製版効率は悪かった。

【0113】

【表1】

表 1

	感光層の種類	処理液	現像液	染色液の有無	感度
実施例1	<感光層1>	<処理液1>	<現像液1>	なし(水)	4
実施例2	<感光層1>	<処理液2>	<現像液1>	なし(水)	4
実施例3	<感光層1>	<処理液3>	<現像液1>	なし(水)	5
実施例4	<感光層1>	<処理液4>	<現像液1>	なし(水)	6
実施例5	<感光層1>	<処理液5>	<現像液1>	なし(水)	4
実施例6	<感光層1>	<処理液1>	<現像液2>	あり	5
比較例1	<感光層1>	水	<現像液1>	なし(水)	1
比較例2	<感光層1>	<処理液7>	<現像液1>	なし(水)	非画像部まで現像
比較例3	<感光層1>	<処理液8>	<現像液1>	なし(水)	非画像部まで現像
比較例4	<感光層1>	<処理液9>	<現像液1>	なし(水)	3
実施例7	<感光層2>	<処理液6>	<現像液1>	あり	4
実施例8	<感光層2>	<処理液6>	<現像液2>	あり	5
比較例5	<感光層2>	水	<現像液2>	あり	1

【0114】

\* 水なし平版印刷版の高感度化が達成された。

【発明の効果】本発明によれば、感光層残存型の直描型\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB04 AC08 AD03  
 CC11 CC20 DA03 FA12 FA17  
 2H084 AA30 AA32 BB01 CC05  
 2H096 AA13 BA09 CA20 EA04 FA05  
 GA08  
 2H097 AA03 CA17 FA10 HB05  
 2H114 AA04 AA24 AA28 BA02 DA04  
 DA38 DA47 DA59 DA62 EA02  
 GA34 GA38